

PAT-NO: JP411011975A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11011975 A

TITLE: GLASS SUBSTRATE FOR PLASMA DISPLAY PANEL

PUBN-DATE: January 19, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKAJIMA, TETSUYA

MAEDA, TAKASHI

NAKAO, YASUMASA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ASAHI GLASS CO LTD

N/A

APPL-NO: JP09185975

APPL-DATE: June 27, 1997

INT-CL (IPC): C03C003/085, H01J009/24, H01J011/02, H01J017/16

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the coloring which becomes a problem in the display by controlling the iron oxide content in a glass substrate consisting of a specific composition of oxides and having a hydrogen treated surface equal to or below a specific value to suppress the yellow coloring at the time of forming a silver electrode.

SOLUTION: The glass composition by wt.% is SiO<sub>2</sub> of 50-74, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 0-15, R<sub>2</sub>O of 6-24, (R: Li, Na, K), R'O of 6-24 (R': Mg, Ca, Sr, Ba, Zn) and iron oxide of ≤0.05 expressed in terms of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Components such as SO<sub>3</sub>, F, Cl can be added to improve the dissolution, clarity or moldability of the glass, and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO can be added to improve the chemical durability. The glass substrate for plasma display panel has the discoloration change of ≤15 expressed by yellowing degree (b\*) at the time of applying a silver paste on the surface and firing even when a reducing layer is formed on the

surface by being exposed in a hydrogen atmosphere in forming.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-11975

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 3 C 3/085

C 0 3 C 3/085

H 0 1 J 9/24

H 0 1 J 9/24

B

11/02

11/02

Z

17/16

17/16

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-185975

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月27日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 中島 哲也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 前田 敬

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 中尾 泰昌

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 近藤 利英子 (外1名)

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイパネル用ガラス基板

(57) 【要約】

【課題】 表示上の問題となる着色の少ないプラズマディスプレイパネル用ガラス基板を提供すること。

【解決手段】 鉄酸化物の含有量が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0.05重量%以下であることを特徴とする水素処理面を持つプラズマディスプレイパネル用ガラス基板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】鉄酸化物の含有量が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0.05重量%以下であることを特徴とする水素処理面を持つプラズマディスプレイパネル用ガラス基板。

【請求項2】ガラスの組成が、重量%表示で実質的に、 $\text{SiO}_2$ : 50~74

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0~15

$\text{R}_2\text{O}$ : 6~24 (R: Li、Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも1つ)

$\text{R}'\text{O}$ : 6~24 (R': Mg、Ca、Sr、Ba及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1つ)

であり、且つ鉄酸化物の含有量が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0.05重量%以下である請求項1に記載のプラズマディスプレイパネル用ガラス基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル用のガラス基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、プラズマディスプレイパネル用のガラス基板として、1.5~3.5mmの厚さの板状に成形されたソーダライムガラス、若しくはより高歪点のガラスが用いられている。これらのガラス基板は、通常は大量生産に向き、平滑性に優れたフロート法によって成形されている。これらのガラスには、通常、ガラス全体に対して0.08重量%程度の鉄酸化物が含有されている。

【0003】カラープラズマディスプレイのパネルは、図1に示される表示面側のガラス基板1と、図示していないが、これに対向する背面側のガラス基板とがある。図示される表示面側のガラス基板1上には、X電極5、Yn電極6の2本の平行する表示電極が多数対形成されている。各表示電極は透明電極8とバス電極（金属電極）9から構成されている。この平行電極間に交流電圧を印加して面放電を行う。表示電極の上には誘電体層3と保護層（ $\text{MgO}$ ）4が設けられる。一方、図示していないが、これに対向する背面側のガラス基板1上には表示電極と直交する方向にアドレス電極を構成し、電極近傍に設けられた赤（R）、緑（G）及び青（B）の蛍光体を一画素として発色させる。これらのプラズマディスプレイに用いられる電極は銀ペースト等の銀を主体とする電極が用いられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、フロート法では、ガラス表面は成形過程で水素雰囲気中に晒されるため、ガラス表面に数ミクロンの還元層が生成する。そのため、プラズマディスプレイパネルの製造工程において、ガラス基板表面に銀ペーストを塗布及び焼成して銀電極を形成すると、銀イオンがガラス基板中に拡散し、拡散された銀イオンが上記還元層によって還元され、金

属銀のコロイドを生成する。この銀コロイドによって、ガラス基板は黄色く着色し、画像表示の輝度やコントラストを向上させるうえでの障害となる。又、パネル全体が黄色く着色して見えるため、パネルの商品価値を下げるという問題がわかった。

【0005】電極としての銀ペーストがガラス基板を着色してしまうという問題は、実公平6-34341号公報に記載されるように、自動車のリヤウインドガラスに設けられるデフロスター用の銀電極がガラス基板を着色する現象では知られており、この対策として銀電極と基板との間に塗布される着色セラミック層中に金属粉である還元剤を入れ、銀ペースト中の銀がイオン化することを防止して銀が着色セラミック層中を拡散することを防いでガラス基板の着色を防止する方法が知られている。

【0006】しかし、このような方法は高精度の平滑性が要求されるプラズマディスプレイ用ガラス基板に用いるのは適切ではない。従って、本発明は、表示上の問題となる着色の少ないプラズマディスプレイパネル用ガラス基板を提供することを目的とする。

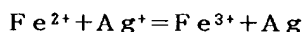
## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、鉄酸化物の含有量が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0.05重量%以下であることを特徴とする水素処理面を持つプラズマディスプレイパネル用ガラス基板を提供する。

【0008】本発明によれば、フロート法によるガラス基板中の鉄酸化物の含有量を所定値以下に制御することによって、銀電極形成時における黄色発色を抑え、表示上の問題となる着色の少ないプラズマディスプレイパネル用ガラス基板を提供することができる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明者らは鋭意研究の結果、フロート法によるガラス基板の還元層において、電極を構成する銀を還元するイオンが鉄イオンであることを見出した。即ち、フロート法によるガラス基板では、該ガラス基板表面に水素によって還元された $\text{Fe}^{2+}$ が生成し、拡散してきた $\text{Ag}^+$ イオンと以下の如く酸化還元反応を起こし、金属銀（ $\text{Ag}$ ）がガラス基板表面に生成し、これがコロイドとなり黄色く発色するものと思われる。



【0010】本発明においては、フロート法によるガラス基板の鉄酸化物の含有量を0.05重量%以下に抑えることで、表面に銀ペーストを塗布及び焼成した時のガラス基板の色調変化が抑えられることを見出した。本発明のプラズマディスプレイパネル用ガラス基板は、フロート法のように、成型時に水素雰囲気中に晒され、表面に還元層が生成しても、表面に銀ペーストを塗布及び焼成した時の色調変化が黄色度 $b^*$ で15以下である。このようなガラス基板を、銀電極を形成する画像表示側の基

板として用いると、銀コロイドによる発色が抑えられ、問題となる着色が目立たなくなる。勿論、本発明のガラス基板は、プラズマディスプレイパネルの画像表示側の基板として用いられるが、画像表示の反対側のガラス基板として用いても何ら支障ない。

【0011】本発明では、ガラス中の鉄酸化物の含有量が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0.05重量%以下、より好ましくは、0.03重量%以下となるようにガラス組成を制御することが好ましい。このような酸化鉄含有量の制御により、容易に、ガラス基板表面に銀ペーストを塗布及び焼成して銀電極を形成した際のガラス基板の色調変化を黄色度 $b^*$ で15以下にすることができる。

【0012】上記本発明のガラス基板の母組成については、重量%表示で実質的に、

$\text{SiO}_2$ : 50~74

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0~15

$\text{R}_2\text{O}$ : 6~24 (R: Li, Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも1つ)

$\text{R}'\text{O}$ : 6~24 (R': Mg, Ca, Sr, Ba及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1つ) であることが望ましい。

【0013】上記組成範囲においてはガラスの歪点が $50^\circ\text{C}$ 以上であり、 $0\sim 300^\circ\text{C}$ での熱膨張係数が $70\times 10^{-7}\sim 90\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ となるようなガラス基板が得られる。歪点が $50^\circ\text{C}$ 以上のガラス基板は、プラズマディスプレイパネル用基板を製造する際の焼成工程で、不規則な熱変形や大きな熱収縮を生じにくいために好ましい。又、 $0\sim 300^\circ\text{C}$ での熱膨張係数が $70\times 10^{-7}\sim 90\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ となるようなガラス基板は、プラズマディスプレイパネルの部材として通常用いられるガラスフリットと熱膨張係数が整合しているため、プラズマディスプレイパネルを製造する際に変形等の不具合を生じにくいので好ましい。

【0014】鉄酸化物の含有量の制御について説明する。通常、ガラスを商業生産するうえで、不純物として鉄の混入は不可避に近く、通常はガラス全体に対して0.08重量%程度の鉄酸化物が含有されている。ガラス中では鉄酸化物は、通常2価と3価のイオンとして存在するが、フロート法によるガラスでは、ガラス表面に還元層が形成されており、この還元層における鉄酸化物は2価の酸化物となっており、前記の如き銀電極の形成時に黄色発色の問題が生じる。酸化鉄含有量の制御は、ガラスを構成する原料として鉄分含有量の少ない原料、又は鉄分を少なくした精製原料を用いることによって行われる。

【0015】尚、本発明のガラス基板には、ガラスの熔解、清澄或いは成形性等を改善するために、 $\text{SO}_3$ 、F、Cl等の他の成分を含量で2重量%以下の範囲で添加することができる。又、ガラスの化学耐久性を向上させるために、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、S

$\text{nO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等の他の成分を含量で5重量%以下の範囲で添加することができる。

【0016】本発明のプラズマディスプレイ用ガラス基板は、前述した図1の構成で説明されるパネル構造に限定されるものではなく、銀ペーストをその表面で焼成するものであれば良い。銀ペーストは図1に示すように、透明電極を介して基板上に形成されていてもよく、又、直接基板上に形成されていてもよい。又、図1に示される透明電極を有する表示面側のガラス基板のみならず、図示されない背面板用のガラス基板であってもよい。

【0017】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

#### 実施例1

各成分の原料を目標組成になるように調合し、白金のつばを用いて $1550^\circ\text{C}$ で熔解した。次いで熔解ガラスを流し出し、板状に成形後徐冷した。得られた試料を、 $725^\circ\text{C}$ で5分間、10%水素雰囲気(窒素バランス)下で熱処理し、表面に還元層を生成させた。その後、銀ペーストをガラス表面に印刷し、その後に $580^\circ\text{C}$ で1時間焼成し、焼成前後でのガラスの色調変化を測定した。

【0018】表1には、こうして得られたガラスの組成及び銀コロイドによる色調変化を示す。表1中の母ガラス組成は表2に示す通りである。色調変化は $L^*a^*b^*$ 表色系で表している。これより、例1から4と含有鉄量を減らすにつれ、銀コロイドによる発色が抑えられ、黄色度を表す $b^*$ が小さくなる。黄色度 $b^*$ を15以下にするには、鉄酸化物含有量を0.05重量%以下に抑えることが必要であることが分かる。

【0019】

【表1】

表1

例		1	2	3	4
母ガラス組成		A	A	A	A
鉄酸化物（重量％）		0.1	0.06	0.04	0
色座標	L *	77.1	79.7	81.0	82.5
	a *	-4.2	-2.9	-2.1	-0.8
	b *	26.2	16.7	12.2	6.4

【0020】

【表2】

表2

母ガラス組成 (重量%)	A
SiO <sub>2</sub>	59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.4
CaO	5
MgO	2
SrO	6.5
BaO	7
ZrO <sub>2</sub>	3
Na <sub>2</sub> O	4
K <sub>2</sub> O	6

## 【0021】

【発明の効果】本発明によれば、表示上の問題となる着色の少ないプラズマディスプレイパネル用ガラス基板が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のプラズマディスプレイパネル用ガラス基板の一例を示す概略構成図。

## 【符号の説明】

- 1：ガラス基板（表示面側）  
 3：誘電体層  
 4：保護層  
 5：X電極  
 6：Yn電極  
 8：透明電極  
 9：バス電極（金属電極）

【図1】

